

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 1. — Cl. 4.

N° 952.628

## Perfectionnements aux compositions de fumigation.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 1<sup>er</sup> septembre 1947, à 15 heures, à Paris.

Délivré le 2 mai 1949. — Publié le 21 novembre 1949.

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 18 septembre 1946 aux noms de MM. James TAYLOR, John Macfie HOLM, Alexander Cantlay HUTCHINSON et Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES Limited. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à l'art de distribuer ou disséminer par fumigation des composés chimiques propres à détruire ou repousser les insectes et la vermine en général, tous composés compris ci-après sous le terme « insecticides » dans un but de concision, et plus particulièrement à la production de compositions perfectionnées permettant d'engendrer des fumées de composés « insecticides » qui se laissent vaporiser par un chauffage convenable. Elle se prête spécialement à la fumigation réalisée avec des composés insecticides qui sont soit combustibles, soit sujets à se décomposer aisément lorsqu'ils sont surchauffés. Par exemple, elle facilite la production économique d'une fumée comprenant un aérosol de la vapeur condensée d'un tel composé qui est capable de constituer sur les surfaces limitant un espace clos dans lequel la fumée est engendrée un dépôt propre à assurer la formation d'une mince couche du composé qui agira après que l'atmosphère aura été libérée des fumées réelles.

Un exemple d'un insecticide capable de former une telle couche ou dépôt de matière lorsqu'une composition convenable est utilisée pour le volatiliser est le composé gamma hexachlorocyclohexane, insecticide très énergique. Un autre exemple est le « D.D.T. », autre insecticide

énergique actuellement défini chimiquement par la formule : alpha-alpha-bis-(parachlorophényl) bét-béta-béta trichloroéthane. L'un et l'autre de ces insecticides peuvent être appliqués sous forme d'une fumée obtenue soit par volatilisation, à l'aide de plaques chaudes, soit par d'autres méthodes de chauffage. Dans le brevet français n° 926.102 du 27 avril 1946, on a décrit une composition de fumigation comprenant un insecticide thermiquement vaporisable, du nitrate d'ammonium et un sel de l'acide chromique sensiblement le nitrate d'ammonium, ce sel étant appliqué en quantité suffisante pour rendre la composition capable de propager d'elle-même, à la pression atmosphérique ordinaire, une réaction exothermique lorsque celle-ci a été amorcée par un moyen de chauffage local. Dans ces conditions, la décomposition du nitrate d'ammonium en produits gazeux s'effectue à des températures relativement basses, en produisant avantageusement un aérosol de l'insecticide.

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions de fumigation perfectionnées qui permettent la vaporisation d'insecticides sans que celle-ci s'accompagne d'une destruction sensible desdits insecticides.

On a découvert que des compositions capables

de donner du gaz par réaction exothermique et comprenant du nitrate d'ammonium et un sensibilisateur solide de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium, autre qu'un sel de l'acide chromique, peuvent être additionnées de proportions d'insecticides propres à donner des compositions de fumigation qui, lorsqu'on les chauffe localement, sont soumises à une décomposition thermique auto-entretenu à des températures qui sont assez élevées pour permettre audit composé de se vaporiser à peu près entièrement, mais pas assez pour provoquer la destruction de l'insecticide au delà d'un degré limité pendant cette vaporisation. On produit par ce moyen des aérosols de la vapeur condensée du composé de fumigation, et ce composé se trouve ainsi dispersé à un état de fine division.

Comme exemples de sensibilisateurs de la décomposition thermique auto-entretenu du nitrate d'ammonium, on citera les hypophosphites des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et de l'ammonium; certains sels métalliques de quelques acides organiques, par exemple l'oxalate ferreux, l'oxalate stanneux, le formate ferreux, l'acétate ferrique (basique), le citrate ferrique; le chlorate de potassium; le nitrite de potassium; le thiosulfate d'ammonium, le thiosulfate de sodium (anhydre); le permanganate de potassium; le bioxyde de manganèse; le chlorure cuivreux; et les chromites de cuivre et de nickel.

Ces sensibilisateurs peuvent être appliqués seuls, bien que plusieurs d'entre eux puissent dans de nombreux cas être présents dans la composition; dans certains cas, un ou plusieurs des sels de l'acide chromique dont il est question dans le brevet français n° 926.102 précité, peuvent aussi être présents.

Conformément à la présente invention, par conséquent, la composition de fumigation consiste en un mélange comprenant un « insecticide » thermiquement vaporisable, du nitrate d'ammonium et un sensibilisateur solide de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium qui comprend au moins un composé sensibilisateur autre qu'un sel de l'acide chromique, la quantité de ce sensibilisateur solide étant suffisante pour permettre à une décomposition thermique auto-entretenu et donnant naissance à un gaz de se produire aisément en présence du composé insecticide.

Les mélanges sont, de préférence, de composition telle que lorsque le nitrate d'ammonium subit une décomposition thermique, la température régnant dans la zone de réaction ne soit que légèrement supérieure au point d'ébullition dudit composé à la pression atmosphérique. En général, la température régnant dans la zone de réaction est d'autant plus basse que la teneur en composé de fumigation est plus élevée. La volatilisation du composé de fumigation risque d'être incomplète si la température descend dans une mesure appréciable au-dessous dudit point d'ébullition.

Une cartouche confectionnée à l'aide des compositions et pourvue d'une enveloppe propre à assurer une protection contre l'absorption de l'humidité peut avantageusement être utilisée, et une telle cartouche peut avantageusement comporter un petit morceau de mèche fusante ou de composition de mèche à étoupille ou autre composition d'allumage en contact avec la charge de fumigation de manière à faciliter le début de la décomposition de cette charge à l'aide d'une allumette domestique à friction ordinaire, d'une allumette tison, d'une tête d'amorce électrique ou d'autres sources d'allumage. La charge de fumigation peut être sous une forme compacte et, en vue de l'obtenir sous cette forme, on peut soumettre le mélange pulvérulent de constituants à une compression adéquate. A titre d'alternative, on peut amener le mélange à l'état compact avec l'aide d'un liant ou d'un agent d'union, et on peut lui donner les formes désirées par filage à la presse ou par moulage. La charge de fumigation peut toutefois être emballée sous forme d'une poudre lâche ou légèrement tassée dans une cartouche qui comporte une enveloppe de papier, de « cellophane » ou d'une autre matière propre à protéger la charge contre l'humidité.

Lorsqu'une portion locale de la charge est chauffée par l'allumage de la mèche ou de la composition de mèche à étoupille ou autre composition d'allumage ou par son contact avec un morceau de métal chaud ou moyen analogue, il se produit une décomposition donnant naissance à un gaz, accompagnée du dégagement de la fumée de l'insecticide mais non accompagnée d'une flamme, laquelle décomposition se propage d'elle-même à travers la charge, lorsque les proportions des constituants ont été convenablement choisies. Les charges de fumigation

conformes à l'invention sont par conséquent à la fois sûres et commodes pour leur application dans un espace clos.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels les parties sont exprimées en poids.

L'hexachlorocyclohexane utilisé est un mélange des quatre isomères alpha, bêta, gamma et delta, l'insecticide actif, qui est l'isomère gamma, étant présent à raison d'environ 13 %. L'alpha-alpha-bis (para chlorophényl) bêta bêta bêta trichloroéthane utilisé est le produit du commerce, contenant normalement environ 80 % de l'insecticide actif.

Chacun des exemples cités contient 7 grammes d'un des insecticides ci-dessus et, en vue d'essais entomologiques, les pastilles ou cartouches ont été allumées près du centre du plancher d'une chambre à fumée mesurant approximativement 3 m × 3 m × 3 m. La toxicité du dépôt a été établie en utilisant le ténébrion meunier (*Tribolium castaneum* Hbst) comme insecte d'essai.

*Exemple 1.* — On comprime sous une charge totale d'environ 2 tonnes un mélange intime de 48 parties de nitrate d'ammonium, de 12 parties d'hypophosphite d'ammonium et de 40 parties d'hexachlorocyclohexane pour en obtenir des pastilles cylindriques de 23 mm environ de hauteur et de 24 mm de diamètre pesant 17,5 gr. On facilite la décomposition de ces pastilles directement à l'aide d'une allumette tison. Ces pastilles ou cartouches donnent des réactions auto-entretenues, la température maximum de la zone de réaction étant de 350° C. Le point d'ébullition estimé du mélange des trois isomères en hexachlorocyclohexane est environ 310° C.

*Exemple 2.* — On comprime un mélange intime de 27 parties de nitrate d'ammonium, de 18 parties d'hypophosphite de baryum et de 55 parties d'hexachlorocyclohexane sous une charge totale de 2 tonnes pour en obtenir des pastilles cylindriques de 12,7 gr. ayant 24 mm de diamètre et environ 15 mm de hauteur. Ces cartouches donnent des réactions auto-entretenues, la maximum température régnant dans la zone de réaction étant d'environ 550° C.

*Exemple 3.* — Cet exemple est analogue à l'exemple 2, mais utilise un insecticide différent. On comprime un mélange intime de 33 parties de nitrate d'ammonium, de 22 parties

d'hypophosphite de baryum et de 45 parties d'alpha alpha bis (parachlorophényl) bêta bêta bêta trichloroéthane sous une charge totale d'environ 2 tonnes pour obtenir des pastilles cylindriques de 15,5 gr. ayant 24 mm de diamètre et environ 18 mm de hauteur.

*Exemple 4.* — On comprime un mélange intime de 48 parties de nitrate d'ammonium, de 20 parties d'hexachlorocyclohexane et de 32 parties de permanganate de potassium sous une charge totale d'environ 2 tonnes pour en obtenir des pastilles cylindriques de 35 gr. ayant 32 mm de diamètre et environ 25 mm de hauteur. Ces cartouches sont pourvues, à l'une de leurs extrémités, d'une couche d'environ 1 gr. d'une composition d'allumage composée de 30 parties de silicium et de 70 parties de minium, qu'on enflamme à l'aide d'une mèche à étoupe. Elles donnent une réaction auto-entretenue à des températures d'environ 320° C.

#### RÉSUMÉ.

A titre de produit industriel nouveau, une composition de fumigation du genre comprenant un mélange composé d'un « insecticide » ce terme devant s'entendre pour tout composé chimique propre à détruire ou repousser les insectes et la vermine en général, de nitrate d'ammonium et d'un sensibilisateur solide de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium, cette composition étant caractérisée par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Le sensibilisateur solide comprend au moins un composé sensibilisateur autre qu'un sel de l'acide chromique et est appliqué en quantité suffisante pour permettre à une décomposition thermique auto-entretenue et donnant naissance à un gaz de se produire aisément en présence de l'insecticide ;

2° Les mélanges sont de composition telle que lorsque le nitrate d'ammonium est soumis à une décomposition thermique la température régnant dans la zone de réaction n'est que légèrement supérieure au point d'ébullition de l'insecticide à la pression atmosphérique ;

3° Un hypophosphite d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux ou de l'ammonium est appliqué à titre de sensibilisateur ;

4° On peut aussi appliquer comme sensibilisateur un ou plusieurs quelconques des sels

métalliques ; oxalate ferreux, oxalate stanneux, formate ferreux, acétate ferrique (basique), citrate ferrique ;

5° Le sensibilisateur peut aussi comprendre  
5 l'un quelconque ou plusieurs des réactifs : chlorate de potassium, nitrite de potassium, thiosulfate d'ammonium, thiosulfate de sodium (anhydre), permanganate de potassium, bioxyde de manganèse, chlorure cuivreux, chromites  
10 de cuivre et de nickel ;

6° La composition à titre de sensibilisateurs additionnels contient un ou plusieurs des sels de l'acide chromique spécifiés dans le brevet français n° 926.102 ;

15 7° L'alpha-alpha-bis (parachlorophényl)-bêta-bêta-bêta-trichloroéthane est appliqué à titre d'insecticide ;

8° L'hexachlorocyclohexane est appliqué à titre d'insecticide ;

II. L'application des compositions spécifiées 20 sous I sous forme de cartouches, de préférence enveloppées, ces cartouches pouvant, en outre, être caractérisées par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

9° Une composition d'allumage est prévue 25 en contact avec la charge de fumigation ;

10° La charge de fumigation est à l'état compact ;

11° La charge de fumigation est sous forme d'une poudre lâche. 30

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :

SIMONNOT, RISEY, BLENDILL et PONT.

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15').

BEST AVAILABLE COPY